Beiträge zur Kenntnis

der

Triaethylbenzole.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Albert Jonscher

aus Nieder-Stephansdorf (Preussen).

Rostock.

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1891.

Referent:
Professor Dr. **Michaelis.**

Seinen teuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553607_0058

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Universitätslaboratorium zu Rostock ausgeführt.

Mit Freuden ergreife ich die Gelegenheit meinen hochverehrten Lehrern, den Herren Prof. Dr. Michaelis und Prof. Dr. Töhl für das mir stets bewiesene Wohlwollen meinen verbindlichsten Dank auszusprechen, ebenso Herrn Prof. Dr. Geinitz für die gütigst ausgeführte Krystallbestimmung. Herrn Dr. Seyda, in dessen Laboratorium zu Breslau ich auch 3 Monate dieser Arbeit widmete, sage ich ebenfalls meinen herzlichsten Dank.

Als in der ersten Hälfte dieses Jahrhunderts verschiedene Chemiker dem Steinkohlenteer einiges Interesse zuwandten und denselben zum Gegenstande genauer Untersuchungen machten, entdeckten sie darin verschiedene Individuen der aromatischen Reihe, und der Steinkohlenteer erlangte bald für das Studium der Benzolderivate wie überhaupt für das der aromatischen Verbindungen die hervorragendste Bedeutung; auf ihm fusst unsere erste Kenntnis der homologen Benzole.

Durch die weiteren Untersuchungen stellte sich indessen bald heraus, dass nicht sämtliche Benzolkohlenwasserstoffe darin vorhanden resp. daraus isolierbar seien, dass vielmehr nur:

Benzol,
Toluol,
o-, m-, p-Xylol,
Pseudocumol und
Mesitylen

in erwähntem Produkt enthalten seien. Allerdings will Schultze[1]) auch Durol und Isodurol nachgewiesen haben; doch dürfte das Vorkommen dieser beiden Tetramethylbenzole in Frage zu ziehen sein, da Jacobsen[2]) bei einem Parallelversuch keines von beiden zu finden vermochte. Die Fraktion 170—200°, welche auch Schultze untersuchte, enthält nach den Angaben des letzteren Forschers

[1]) Schultze, Chemie des Steinkohlenteers, Braunschweig 1886.

[2]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. 1886 Seite 2513.

nur Pseudocumol, Mesitylen und Hemellithol[1]) neben grösseren Mengen von Naphtalin.

Wie aus dem Gesagten ersichtlich, gelangt man vom Steinhohlenteer direkt nur zu methylierten Benzolen; will man jedoch zu aethylierten Benzolen kommen, so muss man den Weg der künstlichen Synthese beschreiten; denn in der Natur hat man bis jetzt nur ein einziges Aethylbenzol[2]) im kaukasischen Erdöl und auch dieses nur in sehr geringer Menge nachgewiesen.

Als im Jahre 1864 Fittig[3]) im Verein mit Tollens Monoaethylbenzol aus dem Monohalogenderivate nach einer von Würtz bei der Fettreihe mit Vorteil angewandten Methode darstellte, da war der erste synthetische Weg zum Aufbau von Benzolhomologen gefunden, und somit den wissenschaftlichen Untersuchungen ein neues Feld eröffnet.

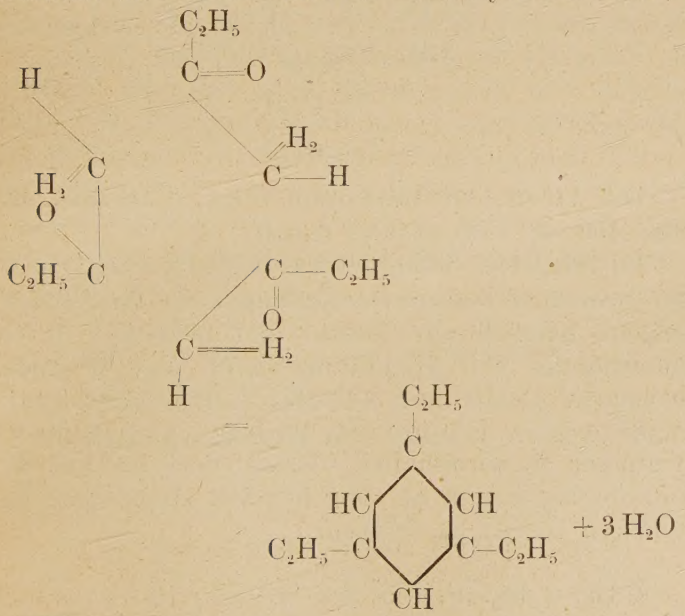
Dieser Arbeit folgte bereits im Jahre 1867 eine weitere von Fittig[4]) und König über ein Diaethylbenzol, welches aus Dibrombenzol, erhalten durch direktes Bromieren von Benzol, auf dieselbe Weise dargestellt wurde. Dieses Diaethylbenzol musste jedoch, obgleich die beiden Forscher es als einheitliches Paradiaethylbenzol ausgaben, da es bei der Oxydation, welche mit Chromsäure ausgeführt wurde, nur Paradicarbonsäure lieferte, in der Folge für ein Gemisch aus Ortho- und Paraverbindung gehalten werden, als man erkannte, dass Benzol mit Brom behandelt Ortho- und Paradibrombenzol bilde. Der oben erwähnte Irrtum wurde durch die jetzt bekannte Eigenschaft der Chromsäure bedingt, Orthoverbingungen zu verbrennen.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. Seite 2515.
[2]) Markownikoff, Ann. d. Chem. 234 Seite 100.
[3]) Ann. d. Chem. 131 Seite 303.
[4]) Ann. d. Chem. 144 Seite 285.

Im Jahre 1874 veröffentlichte Jacobsen[1]), dass er zu symmetrischem Triaethylbenzol durch Condensation von Methylaethylketon mit Schwefelsäure gelangt sei. Der Siedepunkt dieses Kohlenwasserstoffes lag bei 218° und durch Oxydation desselben erhielt er Trimesinsäure.

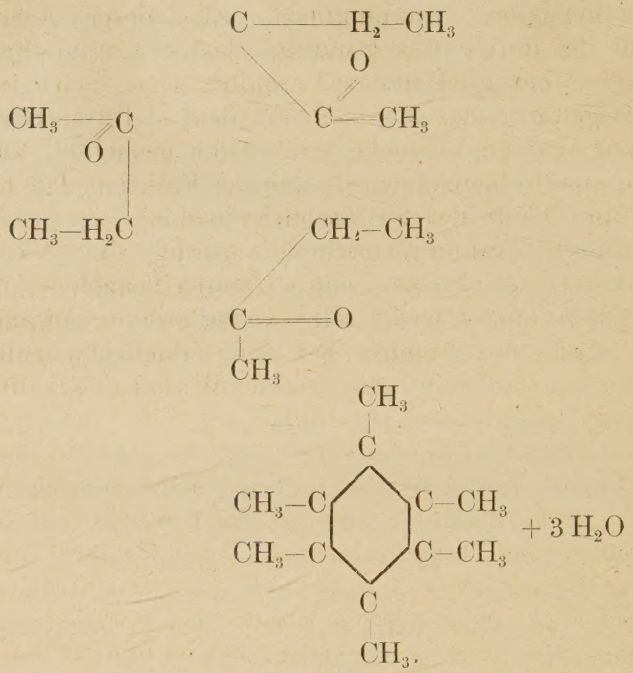
Diese Arbeit ist aber nicht allein deshalb von Bedeutung, weil sie eine eventuelle Methode zur Darstellung von s.-Triaethylbenzol angiebt, sondern auch noch aus dem Grunde, weil sie zugleich einen wichtigen Beitrag zur Kenntnis der Condensationsverhältnisse liefert.

Der Theorie nach konnten durch Condensation von Methylaethylketon zwei verschiedene Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe entstehen; entweder trat der Wasserstoff der mit dem Carbonyl direkt verbundenen CH_3Gruppe mit dem Carbonylsauerstoff als Wasser aus, es musste alsdann das Resultat der Condensation s.-Triaethylbenzol sein,



[1]) O. Jacobsen, Berichte 1874 Seite 1436.

oder es trat der Wasserstoff der benachbarten CH_2Gruppe mit dem Carbonylsauerstoff als Wasser aus, es musste so Hexamethylbenzol entstehen:



Die Arbeit von Jacobsen zeigte, dass hier die erste Art von Condensatin eintritt.

Im Jahre 1877 beschrieben Friedel[1]) und Crafts eine bedeutend bessere Darstellungsweise der Aethylbenzole, nämlich aus Benzol und Jodaethyl durch Vermittelung von Aluminiumchlorid, eine Methode, zu welcher besser nach Jacobsen Bromaethyl verwandt werden konnte. So konnten Aethylbenzole in grosser Menge erhalten werden; doch trat hier die Anforderung heran, bei den höheren Homologen die Isomeren vorerst zu trennen.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1877 Seite 1180.

Der erste Versuch zur Trennung von isomeren Aethylbenzolen der Friedel und Crafts'schen Synthese wurde von Jacobsen[1]) bei den Tetraaethylbenzolen unternommen. Zu dieser Arbeit wurde er durch das Studium des s.-Tetramethylbenzols[2]) bezüglich dessen Verhalten gegen Schwefelsäure geführt, da er auch mit dem s.-Tetraaethylbenzol analoge Versuche anzustellen gedachte. Das s.-Tetraaethylbenzol wurde aus der Fraktion 245 bis 255° mit Hülfe der Sulfonsäuren isoliert.

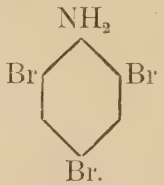
Diese Trennungsmethode wurde von Voswinkel[3]) auch bei den Diaethylbenzolen der Friedel und Crafts'schen Synthese angewandt und zwar mit Erfolg; bei den Triaethylbenzolen jedoch versagte sie ihm sowie Walzberg[4]) ihre Dienste.

Vorliegende Arbeit, welche auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Töhl unternommen wurde, hat die Trennung der Triaethylbenzole nach Friedel und Crafts' Reaktion zum Zweck. Aus den Arbeiten meiner Vorgänger zog ich jedoch den Schluss, dass solche nicht leicht zu erreichen ist und hielt es daher für unerlässlich, mir die Kenntnis des s.-Triaethylbenzols zunächst zu erwerben, welches ich durch Fittig's Synthese aus s.-Tribrombenzol aufzubauen gedachte.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1888 Seite 2819.
[2]) Ibidem 19 Seite 1212.
[3]) Ibidem 21 Seite 2829.
[4]) Dissertation, Rostock 1890.

Um zu symmetrischem Tribrombenzol zu gelangen, ging ich vom Anilin aus.

Körner[1]) bewies die Constitution des durch direktes Bromieren von Anilin erhaltenen Tribromanilins durch seine Untersuchungen über die Constitution der isomeren Tribrombenzole; da nämlich aus diesem Tribromanilin nach Beseitigung der Amidogruppe das s.-Tribrombenzol entstand, so konnte das fragliche Tribromanilin nur folgende Constitution besitzen:



Die Darstellungsweise des Tribromanilins von erwähnter Struktur ist bereits von Bässmann[2]) angegeben worden, doch zeigte es sich, dass nach diesen Angaben man nur mit grossen Verlusten zu dem gewünschten Derivate kommen konnte. Die Ausbeute an Tribromanilin stieg fast auf 100 %, als ich eine alkoholische Lösung von Brom zu der wässrigen von salzsaurem Anilin gab.

[1]) Gazzetta chimica ital. IV. 305.
[2]) Ann. d. Chem. 191 Seite 206.

Vorgenannter Chemiker beschreibt ebendaselbst die Umwandlung von Tribromanilin in s.-Tribrombenzol. Er ersetzte die Amidogruppe durch Wasserstoff, indem er den Amidokörper in 96 % Alkohol löste und bei Siedetemperatur die berechnete Menge Natriumnitrits in conc. wässriger Lösung und darauf verdünnte Schwefelsäure einfliessen liess. Wenn ich nach diesen Angaben arbeitete, erhielt ich nur ca. 30 % an Tribrombenzol; 70 % hingegen, als ich den Amidokörper in absolutem Alkohol löste und bei Siedetemperatur salpetrige Säure einleitete. Beim Erkalten schied sich s.-Tribrombenzol aus, welches abfiltriert, gewaschen, getrocknet und aus einer Retorte destillirt wurde.

Aus Äther krystallisiert das s.-Tribrombenzol in zolllangen, prismatischen Nadeln von blendend weisser Farbe, die den Schmelzpunkt 120,5° zeigten.

Brombestimmung.

0,3546 gr. Substanz gaben beim Glühen mit Kalk 0,6359 gr. AgBr = 0,2706 gr. Br.

Für $C_6H_3Br_3$:

Berechnet:	Gefunden:
76.16 %	76,23 % Br.

Darstellung des s.-Triaethylbenzols nach Fittig.

50 gr. des vollständig reinen s.-Tribrombenzols, welches über Schwefelsäure gut getrocknet worden war, und 80 gr. über Chlorcalcium getrocknetes Bromaethyl wurden mit der zur Lösung des s.-Tribrombenzols genügenden Menge Äther versetzt und der Einwirkung von 25 gr. zu feinen Scheiben zerschnittenen Natriums ausgesetzt. Als nach 5tägigem Stehen keine Reaktion zu bemerken war, wurde bis zur Siedetemperatur des Äthers erhitzt. Da sich ferner ein Überschuss von Bromaethyl bei früheren Synthesen als sehr vorteilhaft erwiesen hatte, gab ich noch 30 gr. Bromaethyl hinzu. Nach 12tägigem ruhigen Sieden sah ich die Reaktion als vollendet an. Der Äther wurde im Wasserbade abdestilliert und der gebildete Kohlenwasserstoff mit kräftiger Flamme aus dem Reactionsgemisch getrieben. Doch erhielt ich hier ebenso wie bei 6 anderen gleichen Versuchen nur ganz geringe Mengen eines Kohlenwasserstoffs, die zusammen ungefähr 3 gr. betrugen. Bei einer fraktionierten Destillation ging nur äusserst wenig bei 210—220 ° über, ein grösserer Teil siedete vorher und bestand aus Mono- und Diaethylbenzol; die über 220 ° siedenden Anteile schienen aus gebromten Aethylbenzolen zu bestehen.

Auf Anraten des Herrn Prof. Dr. Tö h l verliess ich diesen synthetischen Weg zur Darstellung von s.-Triaethylbenzol, welches zugleich der erste Versuch war, drei Bromatome gegen 3 Äthylgruppen einzutauschen, und wandte mich nun der Trennung des nach der Reaktion von F r i e d e l und C r a f t s entstehenden Gemenges von Triaethylbenzolen zu.

Darstellung des Gemenges der Triaethylbenzole nach Friedel und Crafts' Reaktion.

200 gr. vollständig wasserfreien[1]) Benzols wurden zusammen mit 850 gr. trockenen Bromaethyls und 5 gr. Aluminiumchlorid in einen trocknen Kolben gebracht, der mit Liebig'schem Kühler versehen wurde. Nach Hinzugabe des Aluminiumchlorides entstand alsbald eine heftige Bromwasserstoffentwickelung, die sich erst nach ungefähr einer Stunde verlangsamte. So lange überhaupt noch eine Bromwasserstoffentwickelung zu bemerken war, wurde das Reaktionsgemisch sich selbst überlassen. Als aber nach 6 Tagen eine Reaktion sich nicht mehr wahrnehmen liess, führte ich sie durch gelindes Erwärmen im Wasserbade zu Ende. Alsdann trennte ich den Kohlenwasserstoff von dem Aluminiumchlorid im Scheidetrichter, wusch die aethylierten Benzole mehrere Male gut mit Wasser aus, trocknete sie mit Chlorcalcium und fraktionierte dieselben unter Anwendung eines Dephlegmators. Der bei 210 –220 ° übergehende Anteil, welcher die Triaethylbenzole enthielt, betrug im günstigsten Fall bis zu 85 %.

Wie schon erwähnt hatten sich bereits Voswinkel und Walzberg eingehend mit der Trennung der Triaethylbenzole beschäftigt, und zwar hatten beide die sulfonsauren Salze zum Gegenstande ihrer Untersuchungen gemacht; der eine von ihnen (W.) dehnte seine Versuche auch auf die Sulfamide aus. Diese Arbeiten nahm ich wieder auf, wandte mich aber den Amidoderivaten zu, als ich mich von der Aussichtslosigkeit überzeugt hatte.

[1]) Später versuchte ich das Benzol und Bromaethyl des Handels ohne vorhergegangenes sorgfältiges Trocknen zu gebrauchen. In der That waren diese bei einem Überschuss von Aluminiumchlorid ebenfalls zur Synthese geeignet.

Darstellung der Amidoderivate des Triaethylbenzolgemenges.

50 gr. des Kohlenwasserstoffs trug ich tropfenweise in gut gekühlte rauchende Salpetersäure von dem spezifischen Gewicht 1,48 unter gutem Umschütteln ein. Der Kohlenwasserstoff löste sich sofort mit schwarzbrauner Farbe. Als das ganze nach 2stündigem Stehen eine mehr hellbraune Färbung erlangt hatte, schied ich die nitrierten Kohlenwasserstoffe durch Eingiessen in Eiswasser ab. Darauf trennte ich sie im Scheidetrichter von der sauren Flüssigkeit, wusch sie mit Wasser und kohlensaurem Natron gut aus und führte sie durch Reduktion mit Eisen in Eisessiglösung in die Triaethylamidobenzole über, welche durch ihre Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen vom anorganischen Rückstand getrennt wurden. Dieses Gemisch der Amine wurde von dem noch beigemengten Kohlenwasserstoffe befreit und zur weiteren Reinigung destilliert. Die Ausbeute an Amidotriaethylbenzol muss als eine sehr schlechte bezeichnet werden, da nur ungefähr 20 % des angewandten Kohlenwasserstoffs als Amidokörper erhalten wurden. Ein geringerer Teil des Triaethylbenzols war von der Salpetersäure nicht angegriffen worden, der bei weitem grösste Teil aber war in ein Dinitrotriaethylbenzol übergeführt worden, welches bei der Reduktion einen Diamidokörper gab. Derselbe krystallisierte in schönen quadratischen Tafeln und zeigte den

Schmelzpunkt 46°. Doch konnte derselbe nicht einheitlich sein, weil sein salzsaures Salz mit Eisenchlorid eine blutrote Färbung gab, was auf ein Orthodiamin hindeutete, und auch sein schwefelsaures Salz in verdünnter Schwefelsäure gelöst auf Zusatz eines Körnchens Natriumnitrit eine intensiv gelbe Färbung hervortreten liess, woraus ich auf die Gegenwart auch eines Metadiamins schloss. Diesen Diamidokörper weiter zu verfolgen schien mir in Anbetracht seiner unreinen Beschaffenheit nicht sehr erfolgreich. Die Art und Weise der Darstellung des Mononitroderivates wurde zwar in verschiedener Weise abgeändert, doch blieben die Resultate nach wie vor unbefriedigend.

Mit dem vorerwähnten Triaethylamidobenzol stellte ich nun Versuche an bezüglich der Löslichkeitsverhältnisse und Krystallform der Salze. Die meisten derselben waren in Wasser sehr leicht löslich, und es schien mir das salzsaure Salz am zweckentsprechendsten zu sein, da es in Wasser etwas schwerer löslich als die andern, zugleich auch noch den Vorteil bot, dass die Löslichkeit durch Hinzufügen von Salzsäure weiter herabgemindert werden konnte. Es liessen sich deutlich zwei Krystallformen neben einander unterscheiden, eine Nadelform und eine Blättchenform, bei mehrmaligem Umkrystallisieren zeigten sich beide Formen in einander übergehend. Diese Trennung führte also nicht zum Ziel.

Nunmehr versuchte ich die Trennung vermittelst der Alkaloide, ein Weg, dem bisher nur wenig Aufmerksamkeit geschenkt worden ist. Die Strychninsalze krystallisieren nach den voraufgegangenen Versuchen am besten und ich habe sie im Folgenden ausschliesslich zur Trennung der Triaethylbenzole benutzt.

Trennungsmethode für die Triaethylbenzole nach Friedel und Crafts' Reaktion.

100 gr. des Kohlenwasserstoffgemenges wurden in kalte gewöhnliche Schwefelsäure eingetragen. Der Kohlenwasserstoff löste sich bald unter Erwärmung mit goldgelber Farbe. Nachdem die Lösung vollständig geworden war, schied ich die Sulfonsäuren durch Hinzufügen von Eisstückchen ab und trennte sie von der Schwefelsäure im Scheidetrichter. Zunächst wurde die Schwefelsäure einer eingehenden Untersuchung unterzogen, ob vielleicht ein Teil der Sulfosäuren darin gelöst sei, doch stellte sich heraus, dass dies nicht der Fall. Das abgeschiedene dickflüssige Gemenge der Sulfonsäuren wurde nun durch Behandeln mit kohlensaurem Baryt in das Baryumsalz übergeführt. Zur heissen Lösung des letzteren gab ich eine solche von schwefelsaurem Strychnin. Es entstand sofort ein dicker Niederschlag von schwefelsaurem Baryum und Triaethylbenzolsulfonsaurem Strychnin. Der Niederschlag besass eine zähe Beschaffenheit. Durch Lösen in Akohol und folgende Filtration wurde das Barymsulfat abgeschieden. Die Strychninsalze erwiesen sich als fast unlöslich in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Petroläther und ganz unlöslich in Wasser. Aus der alkoholischen Lösung schieden

sich beim Erkalten schöne, harte Krystalle ab; das Ausscheiden konnte durch Reiben an den Wänden des Glasgefässes so beschleunigt werden, dass sofort ein dicker Krystallbrei zu Boden fiel, der mehrmals umkrystallisiert wurde, nachdem er ein jedes mal gut abgesogen worden war. Der Schmelzpunkt dieses krystallisierten Strychninsalzes lag oberhalb 186 °.

Dieses rein weisse Salz lieferte ein Sulfamid, welches den Schmelzpunkt 85,5 ° beibehielt.

Ausser diesem gut krystallisierten Salz erhielt ich beim vollständigen Eindampfen der Mutterlaugen noch einen nicht krystallisationsfähigen Rückstand von gelatinöser Beschaffenheit.

Dieser Rückstand schied beim längeren Stehen ebenfalls Krystalle ab, welche mit den obigen identisch, dasselbe Sulfamid lieferten. Es schien mir daher dieser Teil noch erhebliche Mengen des krystallisierten Salzes einzuschliessen, eine Thatsache, die trotz oft wiederholter Reinigungsversuche immer wieder constatiert werden musste.

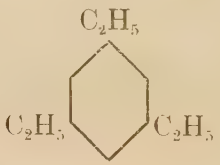
Dieser Teil der Strychninsalze lieferte nach wiederholtem Umkrystallisieren ein Sulfamid von dem Schmelzpunkt 113 °. Walzberg, welcher das unsymmetrische Triaethylbenzol untersuchte, giebt den Schmelzpunkt des Sulfamides zu 111—112 ° an. Es dürften wohl beide Körper identisch sein, was sich auch aus der Constitutionsbestimmung der Kohlenwasserstoffe ergiebt.

Untersuchung des Kohlenwasserstoffs aus dem krystallisierten Strychninsalz.

Da ich nach den voraufgegangenen Untersuchungen als sicher annahm, dass das krystallisierte Strychninsalz einheitlich sei, so sprengte ich nun daraus durch Erhitzen mit Salzsäure im Rohr den Kohlenwasserstoff ab.

Die später folgende Constitutionsbestimmung erwies, dass dieses Triaethylbenzol das symmetrische war und ich will jetzt bereits die entsprechenden Strukturformeln gebrauchen.

Symmetrisches Triaethylbenzol.



Dieser aus dem reinen Strychninsalz abgesprengte Kohlenwasserstoff siedet in Übereinstimmung mit dem von Jacobsen durch Condensation von Methylaethylketon erhaltenen s.-Triaethylbenzol bei 218° (756 Barometer, Thermometer ganz in Dampf). Er stellt eine aromatisch riechende, farblose Flüssigkeit dar, die selbst in Kältemischung nicht fest wird.

Kohlenstoff und Wasserstoffbestimmung.

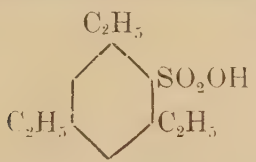
0,1935 gr. gaben 0,6293 gr. CO_2 = 0,1716 gr. C.
Für $C_6H_3(C_2H_5)_3$:

Berechnet:	Gefunden:
88,88 %	88,68 % C.

0,1935 gr. gaben 0,1950 gr. Wasser = 0,0217 gr. H.
Für $C_6H_3(C_2H_5)_3$:

Berechnet:	Gefunden:
11,12 %	11,21 % H.

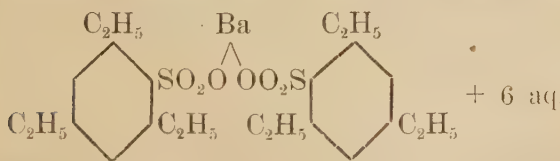
Triaethylbenzolsulfonsäure.



4 gr. dieses reinen Kohlenwasserstoffs trug ich in kalte Schwefelsäure ein und schüttelte gut durch. Der Kohlenwasserstoff löste sich mit schön goldgelber Farbe. Um eine etwaige, teilweise Umlagerung zu verhüten, schied ich die Sulfonsäuren alsbald durch Zusatz von Eisstückchen ab und trennte sie von der Schwefelsäure.

Die Triaethylbenzolsulfonsäure stellt in der Kälte eine gelbliche, dickölige Masse dar.

Triaethylbenzolsulfonsaures Baryum.



Behufs Gewinnung des Baryumsalzes wurde die Sulfonsäure mit kohlensaurem Baryt behandelt. Dieses Salz ist im Wasser sehr leicht löslich und krystallisiert in schillernden Blättchen.

Baryumbestimmung.

0,2183 gr. wasserfreies Salz gaben 0,0828 gr. $BaSO_4$ = 0,0487 gr. Ba.

Gefunden:	Berechnet:
22,13 %	22,32 % Ba.

Krystallwasserbestimmung.

0,2560 gr. lufttrockenes Salz verloren bei 130° C. = 0,0377 gr. H_2O.

Für 6 Moleküle:

Berechnet:	Gefunden:
14,85 %	14,76 % H_2O.

Cadmiumsalz.

$[C_6H_2(C_2H_5)_3SO_3]_2Cd + 6$ aq.

Dieses Salz wurde aus dem Baryumsalz durch Wechselwirkung mit Cadmiumsulfat dargestellt. Es ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisiert in wenig ausgeprägter Form.

Krystallwasserbestimmung.

0,2250 gr. lufttrockenes Salz verloren bei 130° C. = 0,034 gr. Wasser.

Für 6 Moleküle:

Berechnet:	Gefunden:
15,38 %	15,13 % H_2O.

Cupfersalz.

$[C_6H_2(C_2H_5)_3SO_3]_2Cu + 6$ aq.

Dieses Salz wurde aus dem Baryumsalz durch Wechselwirkung mit Cupfersulfat dargestellt. Es krystallisiert in grün schimmernden Blättchen, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

Krystallwasserbestimmung.

0,3048 gr. lufttrockenes Salz verloren 0,0507 gr. Wasser.

Für 6 Moleküle:

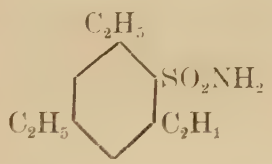
Berechnet:	Gefunden:
16,56 %	10,63 % H_2O.

Natriumsalz.

$C_6H_2(C_2H_5)_3SO_2ONa$.

Dieses Salz wurde in analoger Weise aus dem Baryumsalz dargestellt. Es ist in Wasser sehr leicht löslich und krystalliert nur schwierig in sehr leicht löslichen Nadeln.

Triaethylbenzolsulfamid.



Diese Verbindung wurde aus dem Natriumsalz durch Verreiben mit Phosphorpentachlorid und Eintragen des gebildeten flüssigen Sulfochlorides in conc. Ammoniaklösung erhalten.

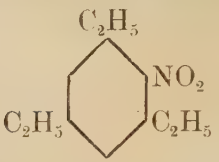
Es krystallisiert in weissen Nadeln, die in Alkohol sehr leicht, in Wasser hingegen sehr schwer löslich sind und bei 85,5° schmelzen.

Stickstoffbestimmung.

0,1521 gr. Substanz ergaben bei 17° C. und 760 Barom. 7,9 ccm. Stickstoff 0,0092 gr.

Gefunden:	Berechnet:
6,04 %	5,81 % N.

Nitrotriaethylbenzol.

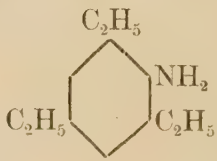


Da ich auf die vorerst angegebene Weise nur eine verhältnismässig geringe Menge an Mononitroderivat erhielt, mir aber jetzt das reine Material sehr kostbar war, so versuchte ich eine andere Methode, um die grossen Verluste zu vermeiden.

10 gr. des Kohlenwasserstoffs wurden in 40 gr. Eisessig gelöst, 8 gr. rauchende Salpetersäure hinzugegeben, um das Ganze 2 Stunden am Rückflusskühler im Sieden zu erhalten. Nach dieser Zeit wurde der gebildete Nitrokörper durch Wasserzusatz abgeschieden, gut gewaschen und im Wasserdampfstrom übergetrieben, was jedoch nur schwer geschieht. Die Ausbeute betrug so an 50 %.

Das Mononitrotriaethylbenzol ist eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit von Bittermandelöl-Geruch. Es zersetzt sich beim Destillieren oberhalb 260° so stark, dass ein Siedepunkt nicht genau angegeben werden kann. Eine Analyse schien mir unter diesen Umständen ebenfalls nicht geraten. Dass dieser vorliegende Körper das Mononitroderivat des sym. Triaethylbenzols war, ergiebt sich aus der Reduktion zu Monoamidotriaethylbenzol und dessen Analyse.

Triaethylamidobenzol.



Indem ich den eben beschriebenen Nitrokörper mit Eisen in Eisessiglösung reduzierte, gelangte ich zu diesem Amidoderivat.

Es ist dies eine bei 258° unzersetzt siedende farblose Flüssigkeit von fischigem Geruche, die an der Luft leicht verharzt.

Stickstoffbestimmung.

0,5118 gr. Substanz gaben bei 19° C. und 756 Barom. = 35,2 ccm. Stickstoff 0,0407 gr.

Berechnet:	Gefunden:
7,81 %	7,96 % N.

Das salzsaure Triaethylamidobenzol krystallierte je nach der Concentration der Lösung und deren Salzsäuregehalt in Nadeln oder quadratischen Blättchen.

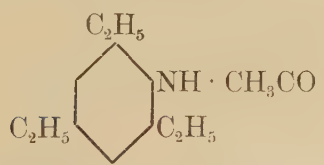
Chlorbestimmung.

0,3708 gr. Substanz gaben 0,2485 gr. AgCl = 0,0614 gr. Cl.

Für $C_6H_2(C_2H_5)_3Cl$:

Berechnet:	Gefunden:
16,62 %	16,55 % Cl.

Triaethylacetanilid.



Durch Behandeln des eben erwähnten Triaethylamidobenzols mit Acetylchlorid erhielt ich dieses Acetylderivat, welches aus Wasser und verdünntem Alkohol in schneeweissen Nadeln krystallisiert, die bei 140,5° schmelzen.

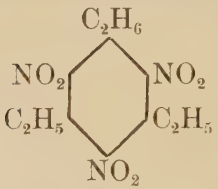
Stickstoffbestimmung.

0,0995 gr. dieses Körpers gaben bei 19° C. und 765 Barom. = 5,5 ccm. Stickstoff = 0,0062 gr. N.

Für $C_6H_2(C_2H_5)_3NH \cdot CH_3CO$:

Berechnet:	Gefunden:
6,39 %	6,23 % N.

Trinitrotriaethylbenzol.



Durch 15stündiges Erhitzen von 3 gr. Kohlenwasserstoff mit Salpeterschwefelsäure (1 Vol. rauchende Salpetersäure und 2 Vol. conc. Schwefelsäure) im Wasserbade erhielt ich das Trinitroderivat dieses Kohlenwasserstoffs. Durch Eintragen des erkalteten Kolbeninhalts in Eiswasser wurde es abgeschieden, durch Filtration von der Säure getrennt, mit Sodalösung und Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert.

Es ist das Trinitrotriaethylbenzol in heissem Alkohol leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten in fast zolllangen, schwach gelblich gefärbten Nadeln ab. Der Schmelzpunkt blieb bei 109,5°.

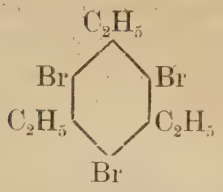
Stickstoffbestimmung.

0,0938 gr. dieses Derivates ergaben bei 17° C. und 760 Barom. 11,4 ccm. Stickstoff = 0,0133 gr. N.

Für $C_6(C_2H_5)_3(NO_2)_3$:

Berechnet:	Gefunden:
14,14 %	14,20 % N.

Tribromtriaethylbenzol,



3 gr. des Kohlenwasserstoffes wurden bei Gegenwart von Jod zunächst mit der berechneten Menge Brom, alsdann noch mit einem grossen Überschusse versetzt und 4 Tage sich selbst überlassen. Nach Ablauf dieser Zeit war eine Bromwasserstoffentwickelung nicht mehr zu bemerken. Ich verjagte daher das überschüssige Brom durch einen kräftigen Luftstrom, behandelte alsdann die rückständige krystallinische Masse mit verdünnter Natronlauge und reinigte das gebildete Tribromtriaethylbenzol durch Umkrystallisieren.

Tribromtriaethylbenzol krystallisiert aus Alkohol in kleinen, glasharten, körnchenförmigen Prismen, die in kaltem Alkohol sehr wenig und selbst in heissem nur schwer löslich sind. Aus Äther, besser aus Benzol krystallisierte es in prachtvollen, grossen Krystallen, die den Schmelzpunkt 103,5 ° beibehielten.

Das Krystallsystem, in welchem obiges Derivat krystallisiert, ist als triclin bestimmt worden. Indes ist eine Annäherung an das monocline System vorhanden.

An den Krystallen sind folgende Flächen ausgebildet:

die seitliche Endfläche $\infty P\infty$,
das basische Pinakoid $\circ P$,
zwei Hemiprismen ∞P und $\infty P'$,
zwei Viertelpyramiden, von denen eine P, als Grundpyramide den Messungen mit zu Grunde gelegt wurde.

Der Habitus der Krystalle ist dick tafelförmig durch starkes Vorherrschen von $\infty P\breve{\infty}$. Bei einzelnen Individuen hat das linke Hemiprisma auf Kosten des rechten eine stärkere Ausbildung erfahren.

Nach den angestellten Messungen wurden gefunden:

1) das Längenverhältnis der Axen a, b, c.

$\breve{a} : b : \acute{c} = 0{,}6232 : 1 : 0{,}5801.$

2) Die Axenschiefen.

Neigung der Axe $\acute{c}$ zu $\breve{a}$ = 100° 6′

„ „ „ $\acute{c}$ zu b 109° 7′ 45″

„ „ „ b zu $\breve{a}$ = 89° 46′.

Ebenso wie die Axenverhältnisse weisen die Auslösungsschiefen auf den verschiedenen Flächen auf ein triklines Krystallsystem hin. Irgendwelche Spaltbarkeit war nicht zu erkennen.

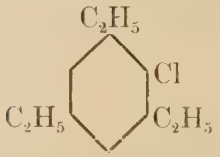
Brombestimmung.

0,3020 gr. dieser Verbindung gaben nach Carius 0,425 gr. AgBr = 0,1808 gr. Br.

Für $C_6Br_3(C_2H_5)_3$:

Berechnet:	Gefunden:
60,15 %	59,90 % Br.

Monochlortriaethylbenzol.



Nölting[1]) war der erste, welcher die Sulfonsäuregruppe direkt durch Chlor zu ersetzen vermochte und zwar durch Erhitzen des trockenen

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 8 Seite 1091.

Sulfochlorides mit Phosphorpentachlorid im molekularen Verhältnis nach der Gleichung:

$$C_6H_5 \cdot SO_2Cl + PCl_5 = C_6H_5Cl + SOCl_2 + POCl_3.$$

Diesen Weg zur Gewinnung des Monochlorderivates beschritt ich ebenfalls. 16 gr. trockenes Sulfochlorid des Triaethylbenzols wurden mit 13 gr. Phosphorpentachlorid im Rohr während 3 Stunden auf 180 ° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres zeigte sich bedeutender Druck und der Inhalt erwies sich als stark verkohlt. Beim Destillieren ging nur eine ganz geringe Menge einer stark riechenden Flüssigkeit über. Obgleich der Versuch verschieden abgeändert wurde, war es mir doch nicht möglich, auf die von Nölting angegebene Weise zum Monochlorderivat zu gelangen.

Doch gelangte ich zu Monochlortriaethylbenzol auf eine bis jetzt unbekannte Art, nämlich trockene Destillation des Sulfochlorides.

20 gr. vollständig trockenes Sulfochlorid wurden in einem Destillationskölbchen langsam erhitzt. Bei 100 ° fand bereits Reaktion statt, welche sich durch Aufwerfen von Bläschen zu erkennen gab. Bei weiterem Erhitzen begann die Flüssigkeit sich immer mehr und mehr zu bräunen; die Reaktion wurde jetzt heftiger und wurde durch mässiges Erwärmen zu Ende geführt. Die dabei auftretenden Gase bestanden aus schwefliger Säure und Chlorwasserstoff.

Bei genauer Untersuchung des Reaktionsproduktes wurde ein Teil als sym. Tryaethylbenzol identificiert; der weitaus grösste Teil ging bei 248—252 ° über.

Das bei dieser Temperatur aufgefangene Produkt wurde einer eingehenden Untersuchung unterworfen.

1) Der Geruch von unverändertem Sulfochlorid war nicht mehr zu bemerken.
2) Eine Probe auf dem Platinblech verbrannt, zeigte nicht den Geruch nach schwefliger Säure.

3) Einige Tropfen dieses Körpers wurden zusammen mit Natrium erhitzt, das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen, filtriert und zu dem Filtrate Nitroprussidnatrium hinzugegeben. Es trat auch nicht die geringste Violettfärbung ein.

Diese Reaktionen bewiesen zur Genüge, dass der erhaltene Körper weder Sulfochlorid sei, noch überhaupt Schwefel enthalte.

4) Eine Probe wurde mit Kalk geglüht und auf Chlor geprüft, es trat ein deutlicher Niederschlag von Chlorsilber ein.

In der Seitenkette konnte das Chlor nicht sitzen; alsdann hätte selbiges mit feuchtem Silberoxyd behandelt herausgehen müssen. Da der Kohlenwasserstoff das s.-Triaethylbenzol war, so konnte das Monochlortriaethylbezol nur die oben angegebene Constitution besitzen.

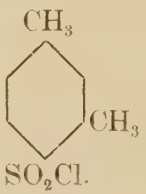
Chlorbestimmung.

0,2144 gr. Sustanz gaben 0,1560 gr. $AgCl_2$ 0,0385 gr. Cl.

Für $C_6H_2(C_2H_5)_3Cl$:

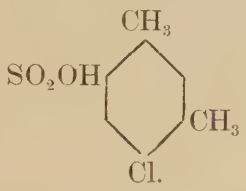
Berechnet:	Gefunden:
18,07 %	17.97 % Cl.

Um die Reaktion auf ihre weitere Anwendbarkeit zu prüfen und zugleich zu erfahren, ob etwa eine Wanderung des Chloratoms stattfinden kann, ging ich vom Metaxylolsulfochlorid aus von der Constitution:



Diese Verbindung wurde ganz analog behandelt, und ich erhielt eine bei 186 ° siedende Elüssigkeit, die schon dem Siedepunkte nach auf das erwartete Monochlormetaxylol schliessen liess.

Jacobsen[1]) erhielt beim Behandeln von Monochlormetaxylol mit rauchender Schwefelsäure nur eine Sulfosäure von der Stellung:



Das Baryumsalz dieser Säure ist in Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisiert in prismatischen Blättern. Das entsprechende Sulfamid schmilzt bei 196 °.

Um zu entscheiden, ob das von mir dargestellte Monochlormetaxylol ebenfalls die analoge Constitution besitze, stellte ich davon dieselben Verbindungen dar und fand, dass solche genau die angegebenen Eigenschaften besassen. Da ausser diesem Baryumsalz kein anderes zu bemerken war, so konnte eine Wanderung des Chlors nicht stattgefunden haben, und das erhaltene Monochlormetaxylol besass die Constitution, wie oben angegeben worden ist.

---

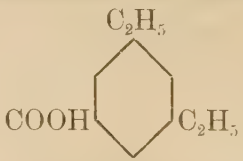
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18 Seite 1761.

Bestimmung der Constitution des Kohlenwasserstoffs, welcher aus dem krystallisierten Strychninsalz erhalten wurde.

Um die Constitution dieses Kohlenwasserstoffes zu erbringen, schlug ich den Weg der Oxydation ein, um zu den bekannten Tricarbonsäure zu gelangen.

5 gr. Triaethylbenzol wurden mit verdünnter Salpetersäure (1 : 4) zwei Tage lang am Rückflusskühler gekocht. Alsdann wurde die gebildete Säure abfiltriert, der gelöste Teil dem Filtrat durch Äther entzogen. Zur Beseitigung der Nitrosäure wurde dies Produkt mit Zink und Salzsäure behandelt.

Die so gereinigte Säure, die im wesentlichen aus Diaethylmonocarbonsäure von der Constitution:



bestand, stellt eine dicke, harzige Masse dar, welche ein leicht lösliches Kaliumsalz bildet.

Dieses Kaliumsalz wurde zu weiterer Oxydation der Monocarbonsäure in einen Kolben gebracht, wozu ich allmählich die berechnete Menge Kaliumpermanganat hinzufügte. Nach 14tägigem Erwärmen

auf dem Wasserbade war die Reaktion beendet. Um überschüssiges Permanganat zu beseitigen setzte ich etwas Alkohol hinzu, filtrierte nun vom Mangansuperoxyd ab, übersättigte mit Schwefelsäure und entzog der gesamten Flüssigkeit die resultierende Säure durch Äther.

Dieselbe war in allen Teilen vollständig einheitlich. Sie krystallisierte aus Wasser und Alkohol in schönen Prismen und schmolz oberhalb 300°, sublimierte aber vorher unzersetzt. Das daraus dargestellte Baryumsalz krystallisierte in kleinen, in Wasser sehr schwer löslichen Nadeln. Die erhaltene Säure war also Trimesinsäure und der bislang beschriebene Kohlenwasserstoff reines s.-Triaethylbenzol.

Analyse der Trimesinsäure.

0,2115 gr. gaben 0,3982 gr. CO_2 — 0,1086 gr. C
0,2115 gr. gaben 0,0558 gr. H_2O 0,0062 gr. H.

Für $C_6H_3(COOH)_3$:

Berechnet:	Gefunden:
51,42 % C	51,35 % C
2,85 % H	2,93 % H.

Untersuchung des Kohlenwasserstoffs, aus dem nicht krystallisierten Strychninsalz erhalten.

Aus diesem Strychninsalz wurde durch Erhitzen mit Salzsäure im Rohr der Kohlenwasserstoff abgesprengt. Derselbe stellte eine aromatisch riechende Flüssigksit dar, die selbst in Kältemischung nicht fest wurde. Der Siedepunkt lag bei 218—222° (756 Barom., Thermometer ganz in Dampf).

Triaethylbenzolsulfamid.

Aus dem Natriumsalz der Sulfonsäure obigen Kohlenwasserstoffs erhielt ich durch Verreiben mit Phosphorpentachlorid und Eintragen des gebildeten flüssigen Sulfochlorides in Ammoniak ein Sulfamid, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 113° zeigte.

Tribromtriaethylbenzol.

3 gr. dieses Kohlenwasserstoffs wurden auf ganz analoge, oben angegebene Weise in das Tribromderivat übergeführt.

Dieses Produkt wurde aus Benzol umkrystallisiert und lieferte dann ein Tribromtriaethylbenzol, das auch bei 103.5° schmolz und dieselbe Krystallform besass, wie das s.-Tribromtriaethylbenzol. Ausser

diesem gebromten Körper gewahrte ich noch einen andern, der mir anfangs den Schmelzpunkt bedeutend herabdrückte.

Das Tribromprodukt des nicht krystallisierten Strychninsalzes zeigte in seinen Krystallen denselben Habitus mit noch bedeutenderer Ausbildung von $\infty P\bar{\infty}$ und starken Zurücktreten des rechten Hemiprismas. Ausserdem fehlte denselben immer die Viertelpyramide im Oktanten von links unten.

In den Winkeln ist ziemliche Übereinstimmung beider Arten von Krystallen vorhanden.

Brombestimmung.

0,3115 gr. Substanz vom Schmelzpunkt 103,5° gaben 0,4451 gr. AgBr = 0,1893 gr. Br.

Für $C_6Br_3(C_2H_5)_3$:

Berechnet:	Gefunden:
60,12 %	60,75 %.

Trinitrotriaethylbenzol.

3 gr. des Kohlenwasserstoffs wurden in oben angegebener Weise in das Trinitroderivat übergeführt. Dieses erhielt erst nach öfterem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 109,5° und zeigte auch die Krystallform des s.-Trinitrotriaethylbenzols.

Stickstoffbestimmung.

0,2256 gr. Substanz vom Schmelzpunkt 109,5° gaben bei 17° C. und 736 Barom. 28 ccm. Stickstoff = 0,0317 N.

Für $C_6(NO_2)_3(C_2H_5)_3$:

Berechnet:	Gefunden:
14,14 %	14,05 %.

Die Oxydation

des Kohlenwasserstoffs, welche ganz ebenso, wie vorhin angegeben, ausgeführt wurde, ergab keineswegs eine einheitliche Säure, sondern es liess sich neben der Prismenform der Trimesinsäure deutlich die Warzenform der Trimellithsäure unterscheiden. Eine Trennung der beiden Säuren wollte mir bei den gleichen Löslichkeitsverhältnissen nicht gelingen. Der Gehalt an Trimellithsäure wurde auf 15 % geschätzt.

Aus den geführten Untersuchungen bin ich zu der Überzeugung gelangt, dass der Kohlenwasserstoff aus dem krystallisierten Strychninsalz vollständig rein war und die symmetrische Constitution besass. Der Kohlenwasserstoff des nicht krystallisierbaren Strychninsalzes hingegen war seinem chemischen Verhalten, wie auch dem Siedepunkt nach, nicht rein und bestand, wie ich in meiner Abhandlung bewiesen habe, im wesentlichen aus s.-Triaethylbenzol gemischt mit unsymmetrischem Kohlenwasserstoff.

Die Fraktion 210—220° der Friedel und Crafts'schen Synthese liefert also hauptsächlich den symmetrischen Kohlenwasserstoff neben geringen Mengen von unsymmetrischem. Die genaueren Mengenverhältnisse der mit einander gemischten Kohlenwasserstoffe festzustellen gelang mir auf folgendem Wege.

Erstens lieferten mir die Gewichtsverhältnisse des krystallisierten Strychninsalzes zum nicht krystallisierbaren Anteile das Verhältnis des reinen symmetrischen Kohlenwasserstoffs zu dem Gemenge, es

betrug 4 : 1,

und ferner ergab die Oxydation des Gemenges durch das Verhältnis der entstanden Säuren die Anteile an symmetrischem und unsymmetrischem Kohlenwasserstoff, welche sich wie 7 : 1 verhielten.